Diss. Rostock 1895

C. Dobrin

Beiträge

zur

Kenntniss des Cardols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät der Landes-Universität Rostock

vorgelegt

von

Carl Dobrin

aus Wangerin.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1895.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Seinen Geschwistern

in Liebe gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0009

Einleitung.

Das Cardol, ein in den Fruchtschalen von Anacardium occidentale beziehungsweise in dem daraus gewonnenen Acajoubalsam enthaltener Stoff, soll als wirksamer Bestandtheil desselben, ähnliche Wirkungen hervorrufen wie das Cantharidin. Die Frage drängt sich auf, ob diese Aehnlichkeit des physiologischen Verhaltens in einer Aehnlichkeit der Constitution begründet ist.

Wie man bei den Farbstoffen die chromogenen Atom-Gruppirungen erkannte und daraufhin in den Stand gesetzt war, neue Farbstoffe auf Grund theoretischer Erwägungen zu gewinnen, so schenkt man neuerdings auch dem Zusammenhang zwischen chemischer Constitution und physiologischer Wirkung erhöhte Aufmerksamkeit. In den Fällen, wo ein solcher klar erkannt ist, muss es dann auch gelingen, gleich oder ähnlich wirkende Substanzen künstlich darzustellen.

Die Constitution, Eigenschaften und das Vorkommen des Cantharidins sind durch eine Anzahl von Untersuchungen fast völlig aufgeklärt, so durch die Arbeiten von Robiquet und Thierry,[1])

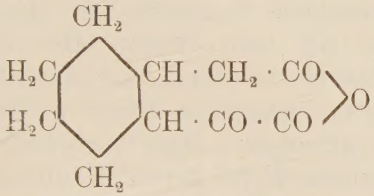
[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 15. 315.

Bluhm,[1]) Warner[2]) und Ferrer,[3]) während sich Dragendorf und Masing[4]) die Salze, der aus Cantharidin durch Wasseraufnahme entstandenen Cantharidinsäure, zum Gegenstand ihrer Untersuchungen wählten. Diese ergaben, dass die Cantharidinsäure aus ihren Salzen, durch Mineralsäuren in Freiheit gesetzt, in Wasser und ihr Anhydrid, das Cantharidin, zerfällt. J. Piccard[5]) nahm im Jahre 1878 die Arbeit wieder auf, und veröffentlichte die Resultate seiner Untersuchungen in einer Reihe von Abhandlungen.[5]) In diesen bewies er zuerst, dass die von den oben genannten Forschern aufgestellte Formel für Cantharidin $C_5H_6O_2$ auf $C_{10}H_{12}O_4$ verdoppelt werden müsse. Weiter lehrte Piccard die nahen Beziehungen des Cantharidin zum Orthoxylol kennen, indem er durch Destillation desselben mit Phosphorpentasulfid zu diesem Kohlenwasserstoff gelangte. Als nächste Arbeit über Cantharidin liegt dann die von B. Homolka[6]) vor. Dieser führte es durch Behandeln mit Hydroxylamin in sein Oxim $C_{10}H_{12}O_3(NOH)$ über und erkannte das Cantharidin als ein inneres Anhydrid einer Ketosäure.

Anderlini[7]) beschäftigte sich dann mit Cantharidin und führte es durch Behandeln mit Phenylhydrazin in das Cantharidphenylhydrazon $C_{16}H_{18}N_2O_3$ über. L. Spiegel[8]) bestätigte die Formel, zeigte jedoch durch eingehende Untersuchungen gleichzeitig, dass neben diesem noch ein anderer Körper, das

[1]) Zeitsch. f. Chem. 1865. 676.
[2]) Berichte 1857. 566.
[3]) Berichte 1860. 597.
[4]) Zeitsch. f. Chemie 1867, 464. 1868, 308. 1872, 841.
[5]) Berichte X. 1504, XI. 2121, XII. 577.
[6]) Berichte XXIII. 485, XXIV. 1893.
[7]) Berichte XIX. 1082.
[8]) Daselbst XXV. 2956.

Cantharidphenylhydrazonhydrat entsteht. Weiter bewies er, dass diesem, da die Anlagerung des Phenylhydrazins ohne Wasserabspaltung vor sich geht, die Constitutionsformel $C_9H_{12}O_3C\begin{matrix}OH\\NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$ zukommt. L. Spiegel[1]) stellte durch weitere Arbeiten, wie Einwirkung von Brom und rauchender Salpetersäure auf Cantharidphenylhydrazon und dessen Hydrat, und Reduction desselben als Constitutionsformel für Cantharidin die Formel



auf, da das Verhalten des Cantharidins, dem bei vollständig hydrirten cyklischen Verbindungen beobachteten entspricht.

Im Gegensatz hierzu ist das Cardol, nachdem Staedler 1847[2]) und vorher V. de Mattos[3]) darüber gearbeitet haben, seitdem völlig vernachlässigt worden. Es schien nun von Interesse nachzuforschen, welche konstitutionellen Beziehungen etwa zwischen ihm und dem Cantharidin bestehen. Auf Veranlassung des Herrn Dr. L. Spiegel habe ich daher die Untersuchung des Cardols in Angriff genommen.

Das Cardol kommt als Cardol vesicans, verunreinigt durch verschiedene Beimischungen, in den Handel. Es wird aus den Nüssen eines in West-Indien und Süd-Amerika vorkommenden, zu der Familie der Anacardiaceen gehörenden Baumes, Anacardium occidentale, gewonnen. Diese Nüsse sind Stein-

[1]) Berichte XXVI. 140.
[2]) Ann. 63. 141.
[3]) Journ. d. Pharm. 625. 1834.

früchte von nierenförmiger Gestalt, bräunlich gelber, meist etwas scheckiger Farbe und etwa zwei bis drei Centimeter lang. Sie sitzen einem fleischig-saftigen Stiel von birnförmiger Gestalt auf, der gegessen werden kann. Sie führen verschiedene Benennungen; sie werden Acajou- oder Feuerwerks-nüsse genannt, weil sie, kurze Zeit in die Flamme gehalten, explosionsartig aufplatzen; bei uns sind sie unter dem Namen Elephantenläuse bekannt. Unter dieser Bezeichnung werden sie als obsoletes Mittel in einzelnen Gegenden in den Apotheken verlangt, da sie vom Volke als Amulet gegen Reissen betrachtet werden. Die durchbohrten, mit einem Faden durchzogenen Nüsse werden direkt auf dem Körper getragen. Hier verursacht der in den Nüssen enthaltene Saft, indem er allmählich in den Faden dringt, eine Röthung und Reizung der Haut.

Schon vor längerer Zeit wurde das Cardol in den Arzneischatz aufgenommen, es konnte aber trotz seines, dem Cantharidin gegenüber, mässigen Preises, seinen Platz in der Praxis nicht behaupten, und ist daher auch wieder aus den Apotheken verschwunden.

Der Grund hierfür liegt in den bezüglich der Wirkung gemachten verschiedenen Beobachtungen. So empfehlen einige Forscher, wie Frerichs und Bartels[1]) das Cardol, als ein weniger Schmerz machendes und die Eiterung der gesetzten Blasen länger unterhaltendes Mittel als das Cantharidin und ziehen es diesem vor. Andere, wie Vogl,[2]) Liebreich,[3]) Nothnagel[4]) verwerfen es, als ein gefährliches Mittel und warnen vor der Anwendung

1) R. Encycl. d. ges. Heilkunde von Eulenburg.
2) Daselbst.
3) Liebreich u. Langard. Med. Rec. Taschenb.
4) Nothnagel u. Rossbach. Handb. d. Arzneimittell.

desselben, weil es eine ungemein heftige, örtliche Entzündung hervorruft.

In der Technik hat sich das Cardol jedoch mehr eingeführt, es wird in den Kattundruckereien und zum Zeichnen der Wäsche als unauslöschliche Dinte verwendet, da ein mit Cardol schwarz gefärbtes Zeug sich nicht von der Farbe befreien lässt. Auch soll es als „Schönheitsmittel" bei minderen Vanillesorten dienen, da diesen dadurch eine dunklere Färbung ertheilt wird.

In den Schalen der Anacardiumfrüchte ist ausser Cardol noch Anacardsäure, und nach den schon angeführten Untersuchungen von Mattos,[1]) reichlich Gallussäure und in geringerer Menge Gerbsäure, ein Gummiharz, Gomme d'acajou, und ein grüner Farbstoff enthalten. Wegen des Vorkommens dieser verschiedenen Substanzen in den Samenschalen hängt die Zusammensetzung und Wirkung des Cardols wohl hauptsächlich von der Darstellung ab.

Ich beginne daher meine Arbeit mit der genauen Beschreibung derselben. Ein grösserer Theil des zur Untersuchung verwandten Cardols wurde von Th. Schuchardt, Görlitz, bezogen und von mir nach den Umständen weiter gereinigt.

1) Journ. d. Pharm. XVIII. 625.

Darstellung des Cardols.

Die Darstellung wurde nach der Vorschrift von Staedler[1]) vorgenommen. Auf einige kleine Abweichungen von den Angaben desselben, die sich bei der Darstellung ergaben, werde ich später zurückkommen. Staedler beschreibt das Verfahren wie folgt:

Die Anacardnüsse von Anacardium occidentale werden zerstossen und der in der Nuss eingeschlossene weisse Kern sorgfältig entfernt. Derselbe hat einen den süssen Mandeln vollkommen ähnlichen Geschmack, enthält ein mildes, fettes Oel und ist reich an Stickstoff. Das Pericarp besteht aus zwei etwa ein bis zwei Millimeter von einander entfernten Lamellen, und enthält in seinem, in Zellen getheilten Zwischenraum einen braunen balsamähnlichen Körper. Es wurde möglichst zerkleinert und in einem Extraktions-Apparat mit Aether ausgezogen. Dies wurde so oft mit neuen Mengen Aether wiederholt, bis derselbe nicht mehr gefärbt wurde. Von der geklärten Lösung wurde der Aether abdestillirt. Der Rückstand besteht zum grössten Theil aus einer Lösung von Anacardsäure in Cardol und ist in Wasser vollständig unlöslich. Zur Entfernung der übrigen

[1]) Ann. B. 63. 141.

Verunreinigungen, welche zum grössten Theil aus Gerbsäure und Gallussäure bestehen, wurde der Rückstand wiederholt mit Wasser gewaschen. Der zurückgebliebene Theil wurde in der fünfzehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst und die sauer reagirende Lösung zur Abscheidung der Anacardsäure mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat versetzt. Hierdurch wurden auch gefärbte, sauer reagirende Zersetzungsprodukte des Cardols gefällt, während dieses in Lösung blieb, und jetzt keine Reaktion auf Lacmus mehr zeigte.

In dieser alkoholischen Lösung ist das Cardol, nach den Angaben Staedlers, noch mit an Ammoniak gebundenen Oxydationsproducten gemischt. Zur Entfernung derselben wurden kleine Mengen Bleioxydhydrat zu der Lösung hinzugefügt und dieselbe gekocht. Jedoch konnte hierbei entgegen Staedlers Angaben, keine Ammoniak-Entwicklung beobachtet werden; auch schied sich keine violette, sondern eine schmutzig weisse Bleiverbindung ab. Nach den, in Folge dieser Beobachtung, von mir gemachten Versuchen, liegt die Quelle der Ammoniak-Entwicklung nicht im Perikarp, sondern in dem, von einer braunen, häutigen Samenschale bedeckten, weissen Kern. Die von Staedler beobachtete Ammoniak-Entwickelung rührt demnach vielleicht von der nicht sorgfältigen Entfernung der Samen und Samenschale her. Zu dieser Annahme wurde ich durch die Behandlung der, von der Samenschale befreiten, Samen mit Natronlauge veranlasst. Durch diese wurde beim Erhitzen unter Gelbfärbung eine starke Ammoniak-Entwickelung hervorgerufen. Dasselbe geschah bei der Behandlung der Samenschalen für sich mit Natronlauge; jedoch trat die Entwicklung beim Erhitzen des Perikarps mit derselben nicht ein.

Aus der alkoholischen Lösung wurde das Blei durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt und von der, vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit der Alkohol abdestillirt. Hierdurch wurde eine Flüssigkeit von dunkelweinrother Farbe erhalten, die durch ihre Consistenz, wie durch ihre Farbe an Perubalsam erinnerte. Sie hatte im Gegensatz zu diesem aber in der Kälte nur einen schwachen Geruch, der beim Erwärmen stärker hervortrat und nicht unangenehm war.

Zur weiteren Reinigung wurde die concentrirte alkoholische Lösung mit Wasser bis zum Eintritt einer Trübung vermischt und wässerige Bleizuckerlösung hinzugesetzt. Nachdem die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt war, wurde so lange Bleiessig tropfenweise hinzugefügt, bis sich ein brauner, fest an den Gefässwänden haftender Absatz gebildet hatte und die Flüssigkeit fast farblos geworden war. Die Lösung wurde von dem Absatz vorsichtig abgegossen und das überschüssige Blei durch verdünnte Schwefelsäure gefällt. Von der, vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wurde der grösste Theil des Alkohols durch Abdestilliren entfernt und das Cardol, nach Zusatz von Wasser, als ein auf diesem schwimmendes Oel erhalten, welches nur noch schwach röthlich gefärbt war. Beim Aufbewahren und schneller beim Trocknen bei 100° C. färbte es sich jedoch bald wieder dunkler und nahm seine ursprüngliche Farbe wieder an. Beim Trocknen bei höherer Temperatur nahm es eine rothbraune Farbe an, ohne sich zu zersetzen.

In Wasser ist Cardol vollständig unlöslich, damit geschüttelt, bildet es eine weissliche Emulsion, die beim Stehen sich sehr bald klärt. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol. Von Sticktoff und Schwefel ist es frei. In der Kälte

ist Cardol dickflüssig, beim Erwärmen wird es leicht beweglich. Bei stärkerem Erhitzen ist es nicht flüchtig, sondern zersetzt sich bei höherer Temperatur vollständig; im Vacuum ist es jedoch zum Theil unzersetzt destillirbar. Angezündet verbrennt es mit leuchtender, stark russender Flamme.

Reines Cardol bleibt auch in stärkerer Kälte, bis 20° C., flüssig, während ein Anacardsäure haltiges leicht darin erstarrt.

In der alkoholischen Lösung von Cardol bringt neutrales essigsaures Bleioxyd keinen Niederschlag hervor, basische Bleisalze erzeugen weisse Niederschläge, die in Alkohol leicht löslich sind. Beim Vermischen einer Cardol- mit einer Silbernitratlösung findet keine Reaction statt, und beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich unverändertes Cardol wieder ab. Bei Zusatz von Ammoniak zu der Silbernitrat haltigen Cardollösung entsteht ein heller flockiger Niederschlag, der sich beim Erhitzen unter Ausscheidung von reducirtem Silber zersetzt.

Die durch Analysen ermittelte procentuale Zusammensetzung des selbst dargestellten, wie des von Schuchardt bezogenen Cardols lasse ich folgen und füge die von Staedler gefundenen Zahlen und darnach aufgestellte Formel bei.

Staedler fand C 80,00 Proc., H 9,80 Proc., O 10,12 Proc. und stellte dafür die Formel $C_{12}H_{31}O_4$ auf, der unter Zugrundelegung der heute üblichen Atomgewichte $C_{21} \cdot H_{31}O_2$ entsprechen würde.

Die Analyse des zuerst von Schuchardt bezogenen und gereinigten Cardols ergab folgendes Resultat. Bei 100° C. getrocknet ergaben:

1. 0,2202 g der Substanz 0,6460 g CO_2 = 0,1762 g C = 80,01 Proc., 0,1962 g H_2O = 0,0218 g H = 9,90 Proc.

2. 0,2216 g der Substanz 0,6511 g CO_2 = 0,1776 g C = 80,14 Proc., 0,1985 g H_2O = 0,02205 g H = 9,95 Proc.

Berechnet für $C_{32}H_{50}O_3$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 79,67 Proc.	80,01 Proc.	80,14 Proc.
H = 10,37 „	8,90 „	9,95 „
O = 9.96 „		

Von der zweiten Sendung ebenso getrocknet ergaben:

1. 0,2456 g Cardol, 0,6932 g CO_2 = 0,1890 g C = 76,97 Proc., 0,2308 g H_2O = 0,02564 g H = 10,43 Proc.

2. 0,2420 g der angewendeten Substanz 0,6822 g CO_2 = 0,18605 g C = 76,88 Proc., 0,2273 g H_2O = 0,02525 g H = 10,43 Proc.

Berechnet für $C_{32}H_{52}O_4$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 76,80 Proc.	76,97 Proc.	76,88 Proc.
H = 10,40 „	10,43 „	10,43 „
O = 12,80 „		

Wurde dasselbe Cardol bei 120° C. getrocknet, so verloren hierbei 2.2844 g der angewandten Substanz 0,1017 g = 4,57 Proc. H_2O. Berechnet für $C_{32}H_{50}O_3 + H_2O$ würde der Verlust eines H_2O = 3,73 Proc. betragen. Bei den Analysen der so getrockneten Substanz ergaben:

1. 0,1990 g des angewendeten Cardols, 0,5815 g CO_2 = 0,1586 g C = 79,69 Proc., 0,1972 g H_2O = 0,0219 g H = 11,00 Proc.

2. 0,2207 g des angewendeten Cardols, 0,6446 g CO_2 = 0,17586 g C = 79,65 Proc., 0,2156 g H_2O = 0,02395 g H = 10,85 Proc.

Berechnet für $C_{32}H_{50}O_3$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 79,67 Proc.	79,69 Proc.	79,65 Proc.
H = 10,37 „	11,00 „	10,85 „
O = 9,96 „		

Von dem selbst dargestellten Cardol gaben bei der Analyse:

1. 0,2096 g der angewendeten Substanz, 0,5855 g $CO_2 = 0{,}15968$ g C = 76,18 Proc., 0,2011 g $H_2O =$ 0,02234 g H = 10,65 Proc.

2. 0,2582 g der angewendeten Substanz, 0,7215 g $CO_2 = 0{,}19676$ g C = 76,20 Proc., 0,2380 g $H_2O =$ 0,02644 g H = 10,24 Proc.

Berechnet für $C_{32}H_{52}O_4$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 76,8 Proc.	76,18 Proc.	76,20 Proc.
H = 10,4 „	10,65 „	10,24 „
O = 12,8 „		

Das Cardol der von Schuchardt bezogenen zweiten Sendung wurde unter Erhitzen im Oelbade der Destillation im Vacuum unterworfen. Bis zu einer Temperatur von 217° C. ging nichts über. Bei dieser Temperatur fing eine geringe Menge einer farblosen Flüssigkeit an, überzugehen; bis bei 237° C. und 17 mm Druck eine braunschwarze Flüssigkeit überdestillirte. Diese war bedeutend dunkler als Cardol und hatte einen sehr unangenehmen Geruch. Da auch bei etwas höherer Temperatur keine beachtenswerthen Mengen übergingen, und nach dem Geruch eine Zersetzung zu befürchten war, wurde die Destillation unterbrochen.

Die beiden Destillate mischten sich nicht, und durch längeres Stehen im Scheidetrichter trennte sich das Destillat in eine farblose und in eine über dieser stehende dunkle Schicht. Von dem bei niedrigerer Temperatur übergehenden farblosen Product wurde so wenig erhalten, dass es nicht analysirt werden konnte.

Die Analyse des bei 237° C. übergehenden Theils lieferte, bei 100° C. getrocknet, folgendes Resultat. Es ergaben:

1. 0,2036 g der angewendeten Substanz 0,5932 g CO_2 = 0,16178 g C = 79,46 Proc., 0,2024 g H_2O = 0,0225 g H = 11,05 Procent.

2. 0,2328 g der angewendeten Substanz 0,6788 g CO_2 = 0,18513 g C = 79,52 Proc., 0,2314 g H_2O = 0,0257 g H = 11,04 Proc.

Berechnet für $C_{32}H_{50}O_3$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 79,61 Proc.	79,46 Proc.	79,52 Proc.
H = 10,37 „	11,05 „	11,04 „
O = 9,96 „		

Die für die verschiedenen Arten Cardol aufgestellten Formeln $C_{32}H_{50}O_3$ und $C_{32}H_{52}O_4$ unterscheiden sich nur durch einen Mehrgehalt von H_2O in der letzteren. Da für das eine Product die Anwesenheit eines Moleküls Wasser bewiesen, ist es wohl berechtigt, für das andere mit derselben procentualen Zusammensetzung dasselbe anzunehmen, so dass ihnen dann die Formel $C_{32}H_{50}O_3 + H_2O$ zukäme. Die Richtigkeit dieser Formel wurde durch die Molekulargewichts-Bestimmung des Cardols bestätigt. Dasselbe wurde aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes mit dem Apparat und nach dem Arbeitsverfahren von Beckmann[1]) ermittelt, indem als Lösungsmittel Benzol benutzt wurde.

Angewendet wurden 30,2 g Benzol, dessen Gefrierpunkt bei Anwendung eines in $^1/_{100}$ Grade eingetheilten Thermometers mit willkürlicher Scala, nach Walferdin, bei 4,055° lag und Cardol von der zweiten Sendung von Schuchardt. 1. Es wurden zugesetzt 0,5862 g Cardol. Der Gefrierpunkt sank dadurch auf 3,842°; hiernach beträgt die Differenz zwischen den beiden Gefrierpunkten 0,213°, entsprechend dem Molekulargewicht 455,7. 2. Es

1) Zeitsch. f. phys. Chem. II. 638.

wurden hinzugefügt 0,6272 g Cardol, so dass im Ganzen 1,2134 g gelöst waren. Der Gefrierpunkt sank dadurch auf 3,65°; die Erniedrigung betrug demnach 0,405°, entsprechend dem Molekulargewicht 496.

Das Molekulargewicht gemäss der aufgestellten Formel $C_{32}H_{50}O_3 + H_2O$ beträgt $482 + 18 = 500$.

Nach diesen Ergebnissen ist die von Staedler aufgestellte Formel $C_{42}H_{31}O_4$ oder $C_{21}H_{31}O_2$, trotzdem die bei der Analyse gefundenen Werthe richtig und mit den meinen übereinstimmend sind, nicht aufrecht zu erhalten, sondern es kommt dem Cardol die Formel $C_{32}H_{50}O_3 + H_2O$ zu.

Es wurde nun versucht, die Constitution des Cardols näher aufzuklären. Dass Cardol keine Carboxylgruppe enthält, liess sich leicht durch seine Unfähigkeit, Salze zu bilden, sowie durch sein negatives Verhalten gegen Lakmus erkennen.

Da die an der Luft und beim Trocknen dunkler werdende Färbung des Cardols vielleicht, auch nach Staedlers Vermuthung, auf einer Oxydation beruht, wurde auf eine leichte Oxydirbarkeit geschlossen. Diese geht ja auch aus dem Verhalten gegen ammoniakalisches Silbernitrat hervor und da auch die vermuthete Analogie mit Cantharidin darauf hinwies, wurde das Vorhandensein von Aldehyd- oder Ketogruppen für nicht unwahrscheinlich gehalten. Es wurden daher die gebräuchlichsten Reagentien zur Entdeckung der bezeichneten Gruppen in Anwendung gebracht.

Einwirkung von Hydroxylamin.

Cardol wurde mit salzsaurem Hydroxylamin gemischt, das sich in demselben nicht löste, und die

Mischung auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt. Eine Einwirkung beider Körper auf einander fand, wie eine Probe ergab, nicht statt; es wurde daher der Versuch in einem Einschmelzrohr durch Erhitzen auf 150—60° C. während einiger Stunden fortgesetzt. Nach Trennung des Cardols vom Hydroxylamin konnte auch jetzt der Eintritt von Stickstoff in das erstere nicht nachgewiesen werden.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Die Operation wurde in der Weise vorgenommen, dass äquivalente Mengen Cardol und frisch gefälltes salzsaures Phenylhydrazin in 10proc. alkoholischer Lösung unter Zusatz der anderthalbfachen Menge Natriumacetat im Einschmelzrohr fünf Stunden auf 180° C. erhitzt wurden.

Auch dieser Versuch führte zu keinem positiven Resultat, da durch denselben eine Anlagerung von Phenylhydrazin an Cardol nicht erzielt werden konnte.

Einwirkung von Natriumbisulfit.

Als dritte Reaction auf eine Aldehydgruppe wurde darauf das Verhalten des Cardols gegen Natriumbisulfit geprüft. Cardol wurde mit einer frisch bereiteten concentrirten Natriumbisulfitlösung in einem Schüttelapparat vier bis fünf Stunden kräftig durcheinandergeschüttelt. Hierdurch war scheinbar eine Verbindung eingetreten, da aus beiden Körpern eine weissliche, homogene Masse entstanden war.

Das Product wurde zur Entfernung des unveränderten Cardols mit Aether behandelt. Nach der Trennung des braun gefärbten Aethers von dem bräunlich-weissen Rückstand hinterliess der Aether nach dem Abdestilliren nur unverändertes Cardol. Der etwas gefärbte krystallinische Rückstand konnte nun aus einer eingetretenen Verbindung des Cardols

mit Natriumbisulfit bestehen. Zur Abscheidung des Aldehyds wurde dieselbe durch verdünnte Schwefelsäure unter Erwärmen zersetzt und nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt. Der schwach braun gefärbte Aether liess nach dem Abdestilliren und Verdunsten aber nur eine so geringe schmierige, braune Masse zurück, dass dieselbe nur als Verunreinigung angesehen werden konnte. Es war also, gegen unsere Annahme, in der That keine Verbindung eingetreten; die Braunfärbung rührte wahrscheinlich nur von einer mechanischen Beimischung unveränderten Cardols her.

Da es durch diese Versuche nicht gelang, Verbindungen des Cardols mit den angewendeten Reagentien darzustellen, ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass keine Aldehyd- oder Ketogruppe in demselben enthalten ist.

Verhalten gegen Alkalien.

Das Verhalten des Cardols gegen Kalilauge ist von der Concentration derselben abhängig. Die Angaben Staedlers, dass sich Cardol, mit mässig concentrirter Kalilauge übergossen, sogleich in eine gelbe, zähe Masse verwandelt, die sich nach einiger Zeit darin auflöst und in Berührung mit der Luft roth färbt, treffen nur bei der Anwendung einer ungefähr 11proc. Kalilauge zu. Durch eine stärkere Lauge wird eine sofortige Lösung, durch eine schwächere nur eine emulsionsartige Mischung beider Körper bewirkt. Aus dieser scheidet sich nach einmaligem Aufkochen und längerem Stehen an der Luft eine braunrothe, ziemlich feste Masse aus, die sich nach Hinzufügung concentrirter Kalilauge wieder löst. Aus dieser Lösung wird durch Wasser wieder unverändertes Cardol ausgeschieden; dasselbe geschieht aus allen Lösungen von Cardol in Alkalien.

Hiernach scheint Cardol mit Alkalien Verbindungen einzugehen, die nur in concentrirten Lösungen derselben löslich sind und durch Wasser wieder in ihre Bestandtheile zerlegt werden.

Die übrigen von Staedler gemachten Beobachtungen stimmen mit den meinigen überein, und werde ich bei den einzelnen Reactionen auf dieselben zurückkommen.

Acetylirung des Cardols.

Die leichte Löslichkeit des Cardols in concentrirter Kalilauge unter Eintritt einer intensiv dunkelrothen Färbung und die leichte Zersetzbarkeit der Lösung durch Wasser lässt die Annahme wahrscheinlich erscheinen, dass Cardol ein aromatischer Alkohol ist, der mit Alkalien durch Wasser leicht zersetzbare Verbindungen eingeht.

Auf diese Annahme hin wurde versucht Acetylgruppen in das Cardol einzuführen. Zu diesem Zweck wurde Cardol mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid einige Stunden auf dem Sandbade erhitzt. Der Zusatz des Natriumacetats hatte nur den Zweck, das entstandene Wasser zu binden. Obgleich bei dieser Operation eine Einwirkung beobachtet wurde, so konnte doch der Eintritt einer Acetylgruppe mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden.

Es wurde daher der Versuch mit Acetylchlorid noch einmal wiederholt. Cardol wurde mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade unter Rückfluss fünf bis sechs Stunden hindurch erwärmt. Es trat hierbei sogleich eine heftige Entwickelung von Salzsäuregas ein, die allmählich schwächer wurde. Mit dem Erwärmen der Lösung wurde so lange fortgefahren, bis eine Salzsäure-Entwickelung nicht mehr beobachtet werden konnte. Von der Lösung wurde

das überschüssige Acetylchlorid abdestillirt und der Rückstand unter Kühlung in Wasser gegossen. Hierdurch schied sich eine bräunlich-weisse Masse ab, die beim Erwärmen sich klärte und als braunes Oel auf dem Wasser schwamm. Die ölige Masse wurde mit Aether aufgenommen, und der Aether so lange mit Wasser gewaschen, bis dasselbe keine saure Reaktion mehr zeigte. Hierdurch wurde die Essigsäure und Salzsäure, die in Folge des Eingiessens in Wasser durch Zersetzung des zurückgebliebenen Acetylchlorids entstanden waren, entfernt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine braune Flüssigkeit von sehr angenehmem, esterartigem Geruch zurück. In dieser konnte leicht der Eintritt einer Acetylgruppe durch die Essigäther-Reaktion — Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure und Alkohol — nachgewiesen werden.

Unlöslich in Wasser und verdünntem Alkohol, löst sich die Acetylverbindung in absolutem Alkohol und in Aether. Ihre Unlöslichkeit in kaltem, etwas verdünntem, ungefähr 80proc. Alkohol wurde zur weiteren Reinigung verwendet. Es wurde das Derivat in etwa 80proc. Alkohol gelöst und zwar in der Wärme; beim Erkalten und nach längerem Stehen schied es sich als braune Flüssigkeit ab, über dieser stand der Alkohol, der zuerst gefärbt war. Die Reinigung wurde so oft wiederholt, bis eine Färbung des überstehenden Alkohols nicht mehr eintrat, also alles unveränderte Cardol entfernt war.

Bei 100° C. getrocknet gaben

1. 0,2580 g dieser Verbindung 0,7096 g CO_2 = 0,1935 g C = 75,00 Proc., 0,2294 g H_2O = 0,0255 g H = 9,88 Proc.

2. 0,1988 g dieser Verbindung 0,5498 g CO_2 = 0,1493 g C = 75,10 Proc., 0,1768 g H_2O = 0,0196 g H = 9,86 Proc.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{32}H_{51}O_4(CH_3CO)$:	I.	II.
C = 75,27 Proc.	75,00 Proc.	75,10 Proc.
H = 9,96 „	9,88 „	9,86 „
O = 14,77 „		

Zur Bestimmung des Gehalts an Acetylgruppen wurde die Verbindung mit Alkohol gemischt und mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade unter Rückfluss verseift. Bei dieser Verseifung wurde aber nicht nur Essigsäure abgespalten, sondern es war auch, wie durch den Geruch wahrzunehmen war, Essigäther entstanden. Nach Ueberdestillirung der Essigsäure und des Essigäthers mit Wasserdämpfen wurde zur Zersetzung des Essigäthers die wässerige Lösung mit genau gemessener $^1/_{10}$ norm. Kalilauge versetzt. Nach Beendigung der Verseifung wurde zu der Lösung $^1/_{10}$ norm. Schwefelsäure hinzugefügt im Ueberschuss und mit $^1/_{10}$ norm. Kalilauge zurücktitrirt.

4,000 g der angewendeten Verbindung erforderten bei der Titration mit $^1/_{10}$ norm. Kalilauge 62,3 Cc Kalilauge = 0,267890 g Acetyl = 5,35 Proc.

Um die durch Bildung des Essigäthers vielleicht entstandene Ungenauigkeit zu beseitigen, wurde die Verseifung des Essigesters direkt mit Kalilauge unter Rückfluss vorgenommen. Das entstandene essigsaure Kali wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, und die Essigsäure mit Wasserdämpfen überdestillirt.

2,5936 g der angewendeten Verbindung erforderten bei der Titration mit $^1/_{10}$ norm. Kalilauge 32,22 cc. Kalilauge = 0,1385 g Acetyl = 5,34 Proc.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{32}H_{51}O_4(CH_3CO)$:	I.	II.
Acetyl = 7,9 Proc.	5,35 Proc.	5,34 Proc.

Durch diese Analysen sowie durch die Bestimmung der Acetylgruppe ist der Beweis erbracht, dass nur

eine Acetylgruppe in das Cardol eingetreten ist. Daher ist die Annahme berechtigt, dass das wasserfreie Cardol nur ein OH in der Seitenkette enthält, während die beiden anderen Sauerstoffatome an den Kern gebunden sein müssen. Die besondere Stellung des einen Sauerstoffatoms zeigt sich auch bei dem Verhalten des Cardols reducirenden Mitteln gegenüber. Es wird hierbei nur dieses eine Sauerstoffatom durch zwei Wasserstoffatome ersetzt.

Reduction des Cardols.

Dieser Versuch wurde zuerst in einem Einschmelzrohr mit Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von amorphem Phosphor vorgenommen. Jedoch musste hiervon Abstand genommen werden, da die Rohre den bei Beginn der Reaction bei 240° C. auftretenden starken Druck nicht aushielten, sondern immer zersprangen. Bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs wurde unter Anwendung der grössten Sorgfalt und Vorsicht auch kein besserer Erfolg erzielt.

Daher wurde versucht auf andere Weise das Cardol zu reduciren und zwar in amylalkoholischer Lösung mit metallischem Natrium.

20,0 g in dünne Scheiben geschnittenes Natrium wurden in einen geräumigen Kolben mit langem Hals gethan, und eine siedende Lösung von 10,0 Cardol in etwa 200,0 Amylalkohol durch einen Rückflusskühler in dünnem Strahl allmählich hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde solange im Sieden erhalten, bis das ganze Natrium verschwunden war. Die stark alkalische Lösung wurde in kaltes Wasser zur Zersetzung der entstandenen Natriumalkoholate gegossen und so lange mit Wasser gewaschen, bis dasselbe keine alkalische Reaction mehr zeigte. Der Amylalkohol wurde abdestillirt und das Product in

Aether aufgenommen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach Trennung vom Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers wurde es als eine braune, dickflüssige Masse erhalten, die in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol und Aether war. Durch ihre Consistenz, wie durch den beim Erwärmen auftretenden Geruch unterschied sich die Masse auffällig vom Cardol.

Bei 120° C. getrocknet gaben:

1. 0,2186 g der angewendeten Substanz 0,6514 g CO_2 = 0,17765 g C = 81,27 Proc., 0,2104 g H_2O = 0,0233 g H = 10,65 Proc.

2. 0,2112 g der angewendeten Substanz 0,6314 g CO_2 = 0,1722 g C = 81,48 Proc., 0,1995 g H_2O = 0,02216 g H = 10,49 Proc.

Berechnet für $C_{22}H_{52}O_2$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 82,00 Proc.	81,27 Proc.	81,48 Proc.
H = 11,11 „	10,65 „	10,49 „
O = 6,84 „		

Zinkstaubdestillation.

In vielen Fällen gelingt es durch Destillation über Zinkstaub sowohl sauerstoffhaltiger als hydrirter Verbindungen zum Stammkohlenwasserstoff zu gelangen. Bei complicirteren Verbindungen wie hier, muss man allerdings darauf gefasst sein, ein Gemenge verschiedener Verbindungen zu erhalten, was auch thatsächlich der Fall war. Immerhin war die Hoffnung berechtigt, aus diesem Gemenge und zwar aus der niedrigst siedenden Fraktion, einen charakteristischen Stammkörper zu erhalten.

Cardol wurde mit Zinkstaub gemischt und in einem weiten Verbrennungsrohr unter Vorlage einer etwa zwanzig Centimeter langen Zinkstaubschicht der Destillation unterworfen. Diese wurde so geleitet,

dass sie erst bei Rothgluth des vorgelegten Zinkstaubs begann. Es gingen hellbraune Dämpfe über, die sich zum grössten Theil in der gut gekühlten Vorlage verdichteten, ein kleiner Theil ging durch dieselben durch und wurde durch Kühlung in einem Schlangenkühler condensirt.

Da die Ausbeute nur eine geringe war, wurde die Operation so oft wiederholt, bis das Destillationsproduct ziemlich fünfzehn Gramm betrug. Die ganze Menge wurde einer nochmaligen Destillation über Zinkstaub unterworfen. Das hellbraune Product, welches sich beim Stehen in einem fest verschlossenen Gefäss bald dunkelbraun gefärbt hatte, wurde der fraktionirten Destillation mit Aufsatz eines de Koninck'schen Apparates unterworfen. Die Mengen, welche bei 120—130 ° C., 130—150 ° C., 190—250 ° C. und höher übergingen, wurden getrennt aufgefangen. Es blieb ein stark nach Theer riechender, schwarzer Rückstand im Kolben zurück. Die einzelnen Fraktionen wurden darauf aus kleinen Fraktionskölbchen wiederholt destillirt. Es war aber eine völlige Trennung der gelb bis gelblichbraun gefärbten Producte nicht möglich, nur gelang es, aus dem bei 120—130 ° C. übergehenden Destillat ein solches, welches zwischen 122—127 ° C. constant überdestillirte, zu isoliren. Dieses war fast farblos, leicht beweglich, erinnerte in seinem Geruch an Toluol und Xylol und verbrannte mit russender Flamme.

Der Analyse unterworfen, lieferte der bei 122 bis 127 ° C. übergehende Theil folgendes Resultat. Es gaben

1. 0,1055 g der angewendeten Substanz 0,3581 g CO_2 = 0,09766 g C = 92,57 Proc., 0,0734 g H_2O = 0,00615 g H = 7,72 Proc.

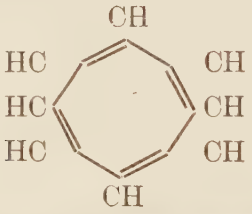
2. 0,1840 g der angewendeten Substanz 0,6261 g CO_2 = 0,17075 g C = 92,39 Proc., 0,1277 g H_2O = 0,01419 g H = 7,67 Proc.

Berechnet für CnHn:		Gefunden:
Cn	92,57 Proc.	92,39 Proc.
Hn	7,72 „	7,67 „

Die Molekulargewichtsbestimmung liess von den zahlreichen für dies Verhältniss möglichen Formeln die Formel C_8H_8 wählen. Zu dieser Bestimmung wurde wieder der Beckmann'sche Apparat und als Lösungsmittel Benzol benutzt. Angewendet wurde 25,3 g Benzol, dessen Gefrierpunkt bei Anwendung eines Thermometers mit willkürlicher Scala bei 4,057° lag. Es wurden hinzugefügt 0,1884 g des Destillats; der Gefrierpunkt sank dadurch auf 3,712°; die Erniedrigung betrug demnach 0,345°, entsprechend dem Molekulargewicht 107,92. Für die aufgestellte Formel C_8H_8 beträgt das Molekulargewicht 104. Wir nennen den Kohlenwasserstoff Carden.

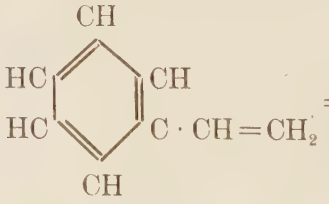
Für die Formel C_8H_8 sind folgende Kohlenwasserstoffe denkbar:

I.

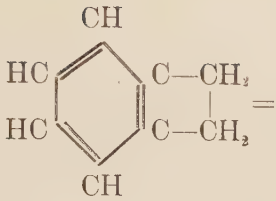


ein nach Analogie des Benzols gedachter Achtring, für welchen natürlich statt des hierbei benutzten Kekule'schen Symbols jede andere Formulirung nach Analogie der verschiedenen Benzolformeln denkbar wäre.

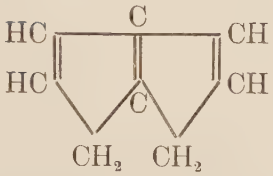
II.



= Styrol

III. 

eine Kondensation von Benzol mit Tetramethylen

IV. 

Ein isocyklisches System mit acht Gliedern kann nach der Baeyer'schen Spannungstheorie kaum existenzfähig sein. Zum wenigsten ist es höchst unwahrscheinlich, dass es unter den hier gewählten Reactionsbedingungen Bestand haben sollte. Formel I kann deshalb aus der Diskussion ausgeschlossen werden.

Styrol unterscheidet sich von unserem Carden durch den höheren Siedepunkt (144—144,5 °), den Geruch und die Fähigkeit, durch concentrirte Schwefelsäure ein festes Metastyrol zu bilden. Das Carden bleibt hierbei, wenigstens äusserlich, unverändert.

Es bleiben sonach nur die Formeln III oder IV übrig.

Der xylolartige Geruch deutet auf einen nahen Zusammenhang mit diesem Kohlenwasserstoff hin und lässt die Formel III bevorzugen. Aufschluss hierüber muss die Oxydation liefern. Eine nähere Untersuchung dieses interessanten Kohlenwasserstoffs konnte vorläufig bei der geringen Ausbeute nicht vorgenommen werden. Herr Dr. L. Spiegel behält sich dieselbe für später vor.

Oxydation des Cardols.

Einwirkung von Salpetersäure.

Cardol wurde mit einem Gemisch von gleichen Theilen Wasser und Salpetersäure, spec. Gew. 1,153, in einer Porcellanschale übergossen. Eine Einwirkung fand hierdurch weder in der Kälte noch beim Erwärmen auf dem Wasserbade statt. Nach Zusatz von concentrirter Salpetersäure, spec. Gew. 1,153, wurde, übereinstimmend mit den Beobachtungen von Staedler, beim Erhitzen auf dem Wasserbade eine rothbraune, zähe Masse erhalten. Dieselbe war unlöslich in Ammoniak und Kalilauge, aber leicht löslich in Aether und Alkohol. Durch weiteres Hinzufügen von rauchender Salpetersäure, spec. Gew. 1,52, entstand aus der zähen, braunrothen Masse ein heller gefärbter Körper, der sich nach dem Erkalten zu einem hellziegelrothen Pulver zerreiben liess. Nachdem unter Erwärmen mit dem Zusatz von rauchender Salpetersäure fortgefahren war, fand unter stürmischer Entwicklung von Stickstoffdioxyd und heftigem Aufschäumen eine starke Einwirkung unter theilweiser Lösung des ziegelrothen Körpers statt. Allmählich wurde soviel rauchende Salpetersäure hinzugefügt, bis eine vollständige Lösung des hellrothen Products zu einer gelben Flüssigkeit erfolgt war. Die ganze Operation

nahm ungefähr zehn bis zwölf Stunden in Anspruch.

Brachte man Cardol mit rauchender Salpetersäure direkt in Berührung, so fanden beim schwachen Erwärmen schon explosionsartige Erscheinungen statt.

Die gelbe Lösung wurde in Wasser, welches sich in einem von einer Kältemischung umgebenen Gefäss befand, eingetragen. Hierbei schied sich eine gelbe, zähe Masse aus, während das Wasser sich gelb färbte. Nach dem vollständigen Erkalten wurde die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen zähen Masse abgegossen und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abdestilliren und Verdunsten des Aethers hinterblieb ein gelbgefärbter Körper, der schön ausgebildete weisse Krystalle enthielt. Das ganze Product wurde in wenig Wasser gelöst; nach dem Erkalten schied sich der gelbe Körper wieder aus, während die Krystalle in Lösung blieben. Diese wurde eingedampft, und es krystallisirte aus der eingeengten Lösung ein Körper in wohlausgebildeten Krystallen in reichlicher Menge aus. Durch seine Krystallform und seinen Schmelzpunkt, sowie durch die Unlöslichkeit seines Kalksalzes in Essigsäure wurde dieser Körper als Oxalsäure erkannt. Hiernach bestanden also die vorerwähnten Krystalle aus dieser Säure. Aus der Mutterlauge wurde durch Ausschütteln mit Aether ebenfalls wesentlich nur Oxalsäure erhalten. Der ausgeschiedene gelbe Körper wurde zur vollständigen Befreiung von dieser Säure so oft aus Wasser umkrystallisirt, bis in der wässerigen Lösung keine Oxalsäure mehr nachzuweisen war. Zur weiteren Reinigung wurde der gelbe Körper mit kaltem Chloroform, in dem er zum Theil löslich ist, behandelt. Das Chloroform wurde von der ungelösten Menge abfiltrirt; nach dem Abdestilliren desselben ein Körper erhalten, welcher

stickstoffhaltig war. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurde eine schwach gelblich gefärbte Masse erhalten, die unter dem Mikroskop aus beiderseitig zugespitzten Nadeln bestand. In kaltem Wasser war der Körper schwer löslich, aber leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol; er zeigte in Lösung schwach saure Reaction.

Der Schmelzpunkt lag bei 105° C.; bei 95° bis zum constanten Gewicht getrocknet, gaben

1. 0,1012 g der angewendeten Substanz 0,2146 g CO_2 = 0,05853 g C = 57,83 Proc., 0,0780 g H_2O = 0,00866 g H = 8,55 Proc.

2. 0,1937 g der angewendeten Substanz 0,4158 g CO_2 = 0,1134 g C = 57,94 Proc., 0,1516 g H_2O = 0,01684 g H = 8,60 Proc.

3. 0,1032 g der angewendeten Substanz gaben bei t = 19° C, B 764 mm, 2 ccb. N = 2,03 Proc.

Berechnet für $C_{30}H_{52}NO_{12}$:	Gefunden: I.	II.	III.
C = 58,2 Proc.	57,83 Proc.	57,94 Proc.	—
H = 8,43 „	8,55 „	8,60 „	—
N = 2,2 „	—	—	2,03 Proc.
O = 31,7 „	—	—	—

Der in Chloroform unlösliche Körper enthält keinen Stickstoff und zeigt, in heissem Wasser gelöst, saure Reaction. Durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, bestand die Säure aus sternförmig gruppirten breiten Nädelchen, wie man unter dem Mikroskop erkennen konnte. Der Schmelzpunkt lag bei 120° C.

Es wurde diesem Körper der Name Cardolsäure gegeben.

Bei 100° C. getrocknet gaben:

1. 0,1440 g der Cardolsäure 0,2950 g CO_2 = 0,0805 g C = 55,90 Proc. 0,1106 g H_2O = 0,0123 g H = 8,54 Proc.

2. 0,1854 g der Cardolsäure 0,3794 g CO_2 = 0,1035 C = 55,82 Proc. 0,1427 g H_2O = 0,0158 g H = 8,52 Proc.

Berechnet für $C_{15}H_{28}O_7$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 55,62 Proc.	55,90 Proc.	55,82 Proc.
H = 8,74 „	8,54 „	8,52 „
O = 35,64 „		

Hiernach kommt der Cardolsäure die Formel $C_{15}H_{28}O_7$ zu.

Die durch das Eintragen der salpetersauren Lösung in Wasser ausgeschiedene gelbe Masse war sowohl in Alkohol und Aether löslich, als auch in Alkalien mit dunkelrother Farbe; konnte aber nicht zur Krystallisation gebracht werden. Sie war stickstoffhaltig und färbte beim Ausziehen mit heissem Wasser dieses gelb. Die Masse wurde so lange mit Wasser behandelt, bis sich dasselbe kaum mehr färbte. Nach Einengung der wässerigen Lösung schied sich beim Erkalten ein der Cardolsäure im äusseren Habitus gleicher Körper aus, während in der Lösung wiederum Oxalsäure nachgewiesen werden konnte. Durch Bestimmung des Schmelpunktes, der bei 120° C. lag, und eine Analyse wurde ersterer in der That als identisch mit Cardolsäure erkannt.

0,1756 g der angewendeten Substanz gaben 0.3597 g CO_2 = 0,0981 g C = 55,90 Proc. 0,1347 g H_2O = 0,014966 g H = 8,52 Proc.

Berechnet für $C_{15}H_{28}O_7$:	Gefunden:
C = 55,62 Proc.	55,90 Proc.
H = 8,74 „	8,52 „

Ammoniumsalz der Cardolsäure.

$C_{15}H_{26}O_7(NH_4)_2$.

Die Säure wurde in wasserfreiem Aether unter Erwärmen am Rückflusskühler gelöst und in die

Lösung über Natronkalk getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet. Es schied sich hierdurch das Ammoniumsalz der Säure als neutrale gelbliche Verbindung ab, die in Wasser leicht löslich war.

Silbersalz der Cardolsäure.

$C_{15}H_{26}O_7Ag_2$.

Da die wässerige Lösung der freien Säure mit Silbernitrat keinen Niederschlag gab, wurde zur Darstellung des Silbersalzes die Ammoniumverbindung verwendet. Das Ammoniumsalz wurde in Wasser gelöst und mit Silbernitrat versetzt. Es schied sich hierdurch das schwach gelblich gefärbte Silbersalz der Säure aus. In Wasser ist es völlig unlöslich, aber es löst sich leicht in ammoniakhaltigem Wasser. Am Licht zersetzt es sich schnell unter Braunfärbung.

0,1606 g des Salzes gaben bei der Analyse 0,0876 g AgCl = 0,06592 g Ag = 41,04 Proc.

Berechnet für $C_{15}H_{27}O_2Ag_2$:	Gefunden:
Ag = 40,44 Proc.	41,04 Proc.

Nach dieser Analyse lässt sich annehmen, dass diese Säure zwei Carboxylgruppen enthält.

Kupfersalz der Cardolsäure.

Dasselbe wurde durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Kupfersulfatlösung erhalten. Es ist ein blaugrünes amorphes Salz, vollständig unlöslich in Wasser, auch beim Kochen löst es sich leicht auf Zusatz von Säure.

Oxydation des in Wasser unlöslichen Rückstandes mit Kaliumpermanganat.

Die gelbe, zähe Masse wurde in Natronlauge gelöst und mit Kaliumpermanganat weiter oxydirt. Zur vollständigen Oxydation wurde die drei- bis vierfache Menge der in Arbeit genommenen gelben Masse an Permanganat verbraucht. Die Beendigung

der Oxydation, die auf dem siedenden Wasserbade vorgenommen wurde, erfolgte nach mehreren Stunden. Die Flüssigkeit wurde vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrirt; und mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure entfärbt und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die saure Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Wasser wiederholt behandelt, bis das Waschwasser keine saure Reaktion mehr zeigte. Dieselbe hinterliess dann nach Abdestilliren des Aethers einen gelb gefärbten Körper. Beim Behandeln desselben mit heissem Wasser löste sich ein Theil in demselben, während der andere als gelb gefärbte, ölige Masse auf dem Wasser schwamm. Beim Erkalten der wässerigen Lösung schied sich aus derselben ein weisser, krystallinischer Körper ab. Durch wiederholtes Filtriren und Umkrystallisiren wurden die beiden Körper von einander getrennt. Der in heissem Wasser lösliche war, wie das Aussehen, der Schmelzpunkt und die Analysen ergaben, mit Cardolsäure identisch.

Bei 100° C. getrocknet gaben:

1. 0,1202 g der angewendeten Substanz 0,2484 g CO_2 = 0,06774 g C = 56,28 Proc., 0,0974 g H_2O = 0,01082 g H = 9,00 Proc.

2. 0,1923 g der angewendeten Substanz 0,3953 g CO_2 = 0,1078 g C = 56,05 Proc., 0,1474 H_2O = 0,0166 g H = 8,52 Proc.

Berechnet für $C_{15}H_{28}O_7$	Gefunden:	
	I.	II.
C = 55,62 Proc.	56.28 Proc.	56,05 Proc.
H = 8,74 „	9,00 „	8,52 „
O = 35,64 „		

Der als ölige Masse auf dem Wasser schwimmende Körper verwandelte sich nach dem Erkalten und Trocknen im Exsikkator in eine weiche, gelbe Masse, die einen stark an Buttersäure erinnernden Geruch

hatte. Sie war in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser hingegen auch beim Kochen völlig unlöslich; und konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Der Schmelzpunkt lag bei 89° C.; sie wurde Cardsäure genannt.

Bei der Analyse gaben:

0,1408 g Cardsäure 0,3114 g CO_2 = 0,08490 g C = 60,29 Proc., 0,1162 g H_2O = 0,0129 H = 9,16 Proc.

Berechnet für $C_{13}H_{24}O_5$:	Gefunden:
C = 60,00 Proc.	60,29 Proc.
H = 9,20 „	9,16 „
O = 30,80 „	

Diese Formel unterscheidet sich nur durch den Mindergehalt von $C_2H_4O_2$ von derjenigen der Cardolsäure, welche demnach als ein Dioxymethylderivat der Cardolsäure aufgefasst werden kann.

Ammoniumsalz der Cardsäure.

Die Cardsäure wurde in Aether gelöst und in die gelb gefärbte ätherische Lösung über Natronkalk getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet. Es schied sich hierdurch eine gelbliche Verbindung ab, die anfänglich weich war, aber nach dem Abgiessen des Aethers bald erstarrte. In Wasser war diese Verbindung schwer löslich.

Silbersalz der Cardsäure.

Das Silbersalz wurde durch Fällen der Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat dargestellt. Aber schon beim Abfiltriren wie beim Auswaschen zersetzte es sich unter Uebergehen der anfänglich gelben in eine dunklere Farbe, obgleich die ganze Operation in einer Dunkelkammer bei rothem Lichte vorgenommen wurde. Beim Trocknen in einem Licht nicht durchlassenden Exsikkator nahm die Färbung und Zersetzung zu. Beim Aufbewahren trat allmählich unter Braunfärbung eine vollständige Zersetzung ein.

Reduction der gelben Masse.

Der übrige Theil der gelben, durch Eintragen in Wasser ausgeschiedenen Masse wurde der Reduction unterworfen in der Erwartung, dass dieselbe einen Nitrokörper enthalte. Dieselbe wurde in Eisessig, in welchem sie leicht löslich ist, gelöst und mit granulirtem Zinn auf dem Sandbade unter Rückfluss erhitzt. Die zuerst gelbrothe Farbe der Lösung ging allmählich in eine dunklere über, bis nach Verlauf von vier bis fünf Stunden ein dunkles Braun eingetreten war. Da jetzt eine Farbenveränderung beim weiteren Erhitzen nicht mehr beobachtet werden konnte, wurde dieser Zeitpunkt als Ende der Reaction angesehen.

Durch Eingiessen eines Theiles der Lösung in Wasser schied sich eine braune, weiche Masse aus. Diese wurde mit heissem Wasser behandelt, tüchtig ausgewaschen und in Aether aufgenommen. Der nach dem Verdunsten des letzteren hinterbliebene Rückstand erwies sich als unverändertes Cardol. Dasselbe war vermuthlich bei der Behandlung mit Salpetersäure nicht stark angegriffen und durch die Reduction zurückgebildet worden.

Der grössere Theil der Lösung wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, so dass das ausgefällte Zinnoxydhydrat wieder gelöst wurde. Durch Zusatz der Natronlauge entstand ein Niederschlag, der nach längerem Stehen als feste Masse sich absetzte, während die Lösung selbst rothbraun gefärbt wurde. Der abfiltrirte Niederschlag war in kaltem Wasser schwer löslich, löste sich aber in demselben beim Erhitzen und blieb dann bei genügendem Wasserzusatz gelöst. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung ergab nach dem Abdestilliren und Verdunsten des Aethers ein öliges, gelbes Product, welches in der Kälte krystallinisch erstarrte. Es war in Wasser vollständig

unlöslich, löste sich leicht in absolutem Aethylalkohol und in heissem Methylalkohol, aus welchem es sich beim Erkalten ausschied. Diese Eigenschaft wurde zum Umkrystallisiren verwendet. Es wurde dadurch ein sehr leichter weisser Körper erhalten, dessen Schmelzpunkt erst nach fünf- bis sechsmaligem Umkrystallisiren constant bei 59° C. lag und der paraffinähnliche Eigenschaften hatte. Wider Erwarten enthielt derselbe keinen Stickstoff. Bei 50° C. getrocknet gaben 0,1369 g der angewendeten Substanz 0,3647 g CO_2 = 0,09946 g C = 72,65 Proc., 0,1722 H_2O = 0,01913 g H = 13,92 Proc.

Berechnet für $C_{18}H_{36}O \cdot H_2O$:	Gefunden:
C = 72,48 Proc.	72,62 Proc.
H = 13,42 „	13,92 „
O = 14,10 „	

Ein Oktadekylalkohol vom Schmelzpunkt 59° C. ist bekannt. [1])

Es scheint sonach, dass hier Oktadekylalkohol vorliegt, der noch etwas Wasser enthielt, da wegen des niedrigen Schmelzpunktes ein Trocknen bei höherer Temperatur vermieden worden war. Nähere Untersuchung war infolge der geringen Ausbeute an reinem Product nicht möglich.

Die stark alkalische Flüssigkeit, die noch die erwartete stickstoffhaltige Base enthalten musste, wurde mit Benzoylchlorid behandelt. Es schied sich hierdurch eine fest an den Gefässwänden haftende braune Masse ab. Nach dem Abgiessen der alkalischen Flüssigkeit wurde der an den Wänden haftende Körper in Aether gelöst. Der Aether wurde so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine alkalische Reaction mehr zeigte. Der Aether wurde abdestillirt und es hinterblieb eine braune, sehr angenehm nach Flieder riechende Flüssigkeit, die

[1]) Krafft, B. 17. 1826.

stickstoffhaltig war, und offenbar eine Benzoylverbindung der Base darstellte. Die Verbindung war in Wasser vollständig unlöslich, löste sich aber leicht in Alkohol und Aether.

Zur Abspaltung der Benzoylgruppe wurde die Verbindung mit concentrirter Sodalösung verseift. Nach Verlauf von zwei Stunden war die Verseifung unter Bildung von benzoësaurem Natron eingetreten; sie war auf dem siedenden Wasserbade vorgenommen. Das vollständige Verschwinden des Geruchs liess das Ende der Reaktion erkennen. Die ausgeschiedene ölige Base wurde von der wässerigen Lösung getrennt und stellte eine stickstoffhaltige, dickflüssige braune Masse dar, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Da es auch auf andere Weise nicht gelang, sie weiter zu reinigen, demnach keine Gewähr für Reinheit vorhanden war, wurde auf eine Analyse verzichtet.

Oxydation des Cardols mit Kaliumpermanganat.

Die Oxydation wurde zuerst mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat versucht, es musste jedoch hiervon Abstand genommen werden, da die Schwefelsäure in der Wärme schon für sich, in noch zu beschreibender Weise, auf Cardol einwirkt.

Der Versuch wurde darauf mit Eisessig, in welchem das Cardol gelöst war, und Chromsäure wiederholt, führte jedoch auch zu keinem brauchbaren Resultat. Die Oxydation wurde nun in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat vorgenommen.

Cardol wurde mit verdünnter Natronlauge, in welcher es sich nicht löste, gemischt, auf dem Wasserbade erwärmt, und zu der Mischung allmählich eine 5 proc. Lösung von Kaliumpermanganat hinzugefügt. Mit dem Zusatz wurde so lange fortgefahren, bis die Lösung eine hellviolette Farbe angenommen

hatte, die auch nach längerem Stehen nicht verschwand. Bis zur vollständigen Oydation verlangt Cardol die fünffache Menge Kaliumpermanganat.

Die Ausbeute war keine gute, da die Oxydation theilweise bis zu Oxalsäure und Kohlensäure führte. Je grössere Mengen in Arbeit genommen wurden, je schlechter war die Ausbeute, da dann die eben angeführten Säuren in grosser Menge entstanden. Um dies zu vermeiden, wurde daher die Operation nur mit kleinen Mengen ausgeführt und mehrmals wiederholt Nach Abfiltriren vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd wurde die Flüssigkeit mit wässeriger schwefliger Säure entfärbt und zur Zersetzung der gebildeten Salze mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach wiederholter Ausschüttelung der sauren Lösung mit Aether, der dadurch gelb gefärbt wurde, wurde die Flüssigkeit der Destillation unterworfen. Sie ergab ein saures Destillat, in welchem sowohl Essigsäure durch die Essigäther-Reaction, also auch Ameisensäure, durch Reduction von Quecksilberchlorid zu Quecksilberchlorür, in kleinen Mengen nachgewiesen wurden. In der Flüssigkeit selbst entstand nach Uebersättigen mit Ammoniak durch Calciumchlorid ein Niederschlag, der durch die Unlöslichkeit in Essigsäure als oxalsaurer Kalk erkannt wurde.

Der gefärbte Aether wurde mit Wasser gewaschen bis in dem Waschwasser keine Schwefelsäure mehr nachgewiesen werden konnte. Nach dem Abdestilliren und Verdunsten des Aethers wurde ein Rückstand erhalten, der sich durch Behandeln mit Wasser in zwei verschiedene Körper trennen liess. Der eine von ihnen sank, als unlöslich in Wasser, unter, während der andere als öliges Product auf demselben schwamm. Durch wiederholtes Filtriren wurden sie von einander getrennt, und hatte das ölige Product dieselben Eigenschaften und denselben

Schmelzpunkt wie die Cardsäure. Es war eine gelbe, weiche Masse, die bei 89° C. schmolz und denselben unangenehmen Geruch hatte. Der andere Körper löste sich beim Erwärmen in Wasser, und wurde nach dem Erkalten als ein schön krystallinischer Körper erhalten. Dieser bestand aus in Rosetten gruppirten Nädelchen und erwies sich durch saure Reaction und Salzbildung als Säure. Sie schmolz bei 128° C, fing aber schon bei 115° C. zu sintern an.

Sie wurde Cardensäure genannt. Die Analysenresultate waren folgende; es ergaben:

1. 0,1354 g Cardensäure 0,2840 g CO_2 = 0,07745 g C = 57,20 Proc., 0,1054 g H_2O = 0,0117 g H = 8,64 Proc.

2. 0,1857 g Cardensäure 0,3898 g CO_2 = 0,1063 g C = 57,24 Proc., 0,1502 g H_2O = 0,0167 g H = 8,99 Proc.

Berechnet für $C_{16}H_{30}O_7$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 57,48 Proc.	57,20 Proc.	57,24 Proc.
H = 8,98 „	8,64 „	8,99 „
O = 33,54 „		

Der Cardensäure kommt hiernach die Formel $C_{16}H_{30}O_7$ zu.

Sie unterscheidet sich also von der Cardolsäure durch den Mehrgehalt von CH_2, ist demnach ein Methylderivat derselben.

Ammoniumsalz der Cardensäure

$C_{16}H_{29}O_7$ (NH_4).

Die Säure wurde in absoluten Aether gelöst, und in die Lösung desselben über Natronkalk getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet. Hierdurch schied sich eine weisse Verbindung ab; dieselbe wurde in Wasser gelöst und durch Umkrystallisiren aus demselben in weissen, säulenförmigen Krystallen erhalten. Dieselben waren in Wasser sehr leicht löslich und zeigten neutrale Reaction.

Silbersalz der Cardensäure.

$C_{16}H_{29}O_7Ag$.

Da die wässerige Lösung der freien Säure mit Silbernitrat keinen Niederschlag gab, wurde zur Darstellung des Silbersalzes die Ammoniumverbindung verwendet. Dieselbe wurde in wenig Wasser gelöst, und durch Hinzusetzen einer concentrirten Silbernitratlösung, das Silbersalz der Cardensäure erhalten. In Wasser ist es schwer löslich, löst sich aber bei vorsichtigem Erwärmen in demselben. Sowohl an der Luft und am Licht zersetzt es sich, indem das weisse Salz eine röthliche Färbung annimmt, als auch beim Erwärmen der wässerigen Lösung. Dieselbe färbt sich hierbei braun, und scheidet sich aus ihr beim Erkalten das Silbersalz gelatinös aus.

Bei der Silberbestimmung ergaben:

1. 0,2056 g des Salzes 0,0646 g AgCl = 0,048618 g Ag = 23,64 Proc.

2. 0,2685 g des Salzes 0,0830 g AgCl = 0,062467 g Ag = 23,25 Proc.

Berechnet für $C_{16}H_{29}O_7$ Ag:	Gefunden:	
	I.	II.
Ag = 24,48 Proc.	23,64 Proc.	23,25 Proc.

Nach dieser Analyse lässt sich annehmen, dass die Säure nur eine Carboxylgruppe enthält.

Natriumsalz der Cardensäure.

$C_{16}H_{29}O_7$ Na.

Zur Darstellung desselben wurde das Silbersalz mit der äquivalenten Menge Chlornatrium umgesetzt. Da das erstere in Wasser schwer löslich ist, wurde es mit der Chlornatriumlösung verrieben und durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade die vollständige Umsetzung bewirkt. Dass diese eingetreten war, wurde dadurch nachgewiesen, dass in einer abfiltrirten Probe, mit verdünnter Salpetersäure ange-

säuert, durch Silbernitrat kein Niederschlag hervorgebracht wurde. Ebensowenig entstand durch Zusatz von Salzsäure ein solcher. Die Lösung wurde von dem ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingeengt. Es krystallisirte nach dem Erkalten aus der Mutterlauge das Natriumsalz aus. Es bestand unter dem Mikroskop in aus kurzen, breiten Nadeln gebildeten Rosetten.

Das in Wasser leicht lösliche Salz hatte neutrale Reaction. Um nachzuweisen, ob die Säure mehrbasisch ist, also mehrere Reihen von Salzen zu bilden vermag, wurde das Silbersalz $C_{16}H_{29}O_7Ag$, dem alsdann die doppelte Formel zukäme, mit je der Hälfte der äquivalenten Mengen Chlornatrium und Salzsäure nach der oben angegebenen Methode behandelt.

Da nach der Umsetzung die wässerige Lösung sauer reagirte, wurde sie von dem ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Ausschütteln hatte die Lösung die saure Reaktion verloren. Sie wurde auf dem Wasserbade eingedampft und es krystallisirte ein dem vorigen völlig gleiches Natriumsalz aus der Lösung aus. Nach Verdunsten des Aethers wurde ein Körper erhalten, der in heissem Wasser sich löste und beim Erkalten sich krystallinisch ausschied. Durch Umkrystallisiren gereinigt, war die Form der Krystalle mit denen, der als Ausgangs-Material dienenden Säure übereinstimmend, auch hatten sie denselben Schmelzpunkt. Es wurde fast die Hälfte der Säure, die der angewendeten Menge Silbersalz entspricht, erhalten. Es ist somit die Säure einbasisch und hat die Molekular-Zusammensetzung $C_{16}H_{30}O_7$.

Kupfersalz der Cardensäure.

Dasselbe wurde durch Fällen des Ammoniumsalzes mit einer Lösung von Kupfersulfat dargestellt. Es war von amorpher Beschaffenheit, hatte eine

hellblau-grünliche Farbe und war in Wasser vollständig unlöslich, löste sich jedoch leicht auf Zusatz von Säure.

Aethylester der Cardensäure.

$C_{16}H_{29}O_7(C_2H_5)$.

Zur Darstellung des Esters wurde das Silbersalz benutzt. Dasselbe wurde mit der äquivalenten Menge Jodäthyl, welches in wenig Alkohol gelöst war, verrieben, und die Mischung so lange Zeit auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis die Umsetzung vollzogen war. Dies wurde daran erkannt, dass statt des weissen Silbersalzes sich gelbes Jodsilber absetzte. Durch diese Reaction hatte die Umsetzung des cardensauren Silbers in Cardensäure-Aethylester und Jodsilber nach der Gleichung

$$C_{16}H_{29}O_7Ag + C_2H_5J = C_{16}H_{29}O_7(C_2H_5) + AgJ$$

stattgefunden.

Der Aethylester war in dem über dem Jodsilber stehenden Alkohol gelöst. Nach dem Abdestilliren vom Jodsilber und Abdestilliren des Alkohols hinterblieb eine braune Flüssigkeit von neutraler Reaction, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Sie war in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether; aber nicht unzersetzt destillirbar.

Behandlung von Cardol mit Schwefelsäure.

Es wurde versucht durch concentrirte Schwefelsäure Sulfogruppen in das Cardol einzuführen, jedoch fand hierdurch nicht nur eine Sulfurirung, sondern unter Zersetzung des Cardols die Bildung neuer Verbindungen statt.

Zu Cardol wurde unter Umrühren nach und nach concentrirte Schwefelsäure hinzugesetzt, die vom Cardol aufgenommen wurde und sich in demselben mit dunkelrother Farbe löste. Bei längerem

Stehen an der Luft, schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbade, schieden sich unter reichlicher Entwickelung von schwefliger Säure braun-schwarze Krusten aus. Diese waren in Wasser unlöslich und liessen sich in trockenem Zustande leicht zerreiben.

Die Einwirkung stimmt mit der von Staedler beobachteten überein, nur giebt er die ausgeschiedene Masse als bräunlich-gelb gefärbt an.

Bei weiterem Erwärmen der schwarz-braunen Krusten unter weiterem, allmählichen Zusatz von concentrirter Schwefelsäure wurde der grösste Theil derselben gelöst; während ein kleiner Theil sich als zähe, an den Gefässwänden haftende, Masse absetzte. Diese Lösung wurde durch Abgiessen von der abgeschiedenen Masse befreit und vorsichtig, unter möglicher Vermeidung stärkerer Erwärmung mit Wasser verdünnt. Durch diesen Wasserzusatz entstand wiederum die Ausscheidung einer festen, schwarzen Masse; durch grössere Wärmeentwicklung beim Zusetzen des Wassers wurde diese beträchtlich vermehrt. Die verdünnte, gelblich gefärbte Lösung wurde abfiltrirt und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Die fast farblos gewordene Flüssigkeit wurde von dem ausgeschiedenen schwefelsauren und kohlensauren Baryt abgesogen. Zur Befreiung von dem, durch die entstandene freie Kohlensäure in Lösung gehaltenen kohlensaurem Baryt, wurde die Flüssigkeit aufgekocht, noch einmal filtrit und dann auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, und es krystallisirten aus der vorsichtig eingeengten Lösung grosse blätterartige klare Krystalle aus. Bei weiterem Eindampfen der Mutterlauge auf dem Wasserbade trat eine Trübung und Zersetzung ein, und es schied sich ein in Wasser unlöslicher Körper aus, der als schwefelsaurer Baryt erkannt wurde. Auch die entstandenen Krystalle zersetzten sich schon bei einer

Temperatur von 65° C. unter Trübung der klaren Krystalle und Unlöslichwerden derselben in Wasser, also wahrscheinlich unter Zersetzung derselben in schwefelsauren Baryt. Dieselbe Zersetzung trat bei längerem Stehen an der Luft und schneller im Exsikkator ein. Die Analysen lieferten folgende Resultate, es gaben:

1. 0,1799 g der angewendeten Substanz 0,0936 g CO_2 = 0,02552 g C = 14,2 Proc., 0,0678 g H_2O = 0,00753 g H = 4,2 Proc.

2. 0,2180 g der angewendeten Substanz 0,1072 g CO_2 = 0,02932 g C = 13,45 Proc., 0,0904 g H_2O = 0,01006 g H = 4,54 Proc.

3. 0,2573 g der angewendeten Substanz ergaben 0,0745584 g Ba = 28,97 Proc., daraus der Schwefel berechnet = 13,53 Proc.

Berechnet für $(C_3H_7SO_4)_2Ba + 4H_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.
C = 14,78	Proc.	14,2 Proc.	13,45 Proc.	—
H = 4,52	„	4,2 „	4,54 „	—
Ba = 28,13	„	—	—	29,97 Proc.
S = 13,14	„	—	—	13,53 „
O = 39,43	„			

Nach dieser Formel würde das erhaltene Salz dem propylschwefelsauren Barium entsprechen.

Die Propylschwefelsäure ist bekannt. Das Bariumsalz derselben zersetzt sich auch beim Trocknen in höherer Temperatur unter Abscheidung von Bariumsulfat. Dagegen hält es länger sich unzersetzt beim Trocknen an der Luft und kann die wässerige Lösung auf dem Wasserbade wiederholt zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Wasser aufgenommen werden, ohne dass Bildung von Bariumsulfat zu beobachten wäre.

Dasselbe ist also nicht mit dem hier vorliegenden identisch.

Isopropylschwefelsäure ist nach den bisherigen Annahmen nicht existenzfähig. Es stellte sich aber durch besonderen Versuch heraus, dass bei genügender Vorsicht eine solche entsteht, wie auch bereits Krüger[1]) für einen anderen secundären Alkohol, das Aethylpropylcarbinol, die Existenz der Aetherschwefelsäure nachgewiesen hat. Das Bariumsalz der Isopropylschwefelsäure besitzt dieselben Eigenschaften wie das von mir gewonnene.[2])

Das letztere ist also als isopropylschwefelsaures Salz anzusprechen und seine Entstehung aller Wahrscheinlichkeit nach auf das Vorhandensein von Oxyisopropylgruppen zurückzuführen.

Wie oben beschrieben, entstand durch Zusatz von Wasser zu der Schwefelsäurelösung die Ausscheidung einer schwarzen, festen Masse. Diese war sowohl in Wasser als in Alkalien, Alkohol und Aether unlöslich, löste sich aber unter Zersetzung in Salpetersäure. Der Körper wurde zu einem feinen schwarzen Pulver zerrieben, welches durch Auswaschen vollständig von der Schwefelsäure befreit wurde. Es enthält Schwefel.

Bei 100° C. getrocknet, gaben

1. 0,2132 g der angewendeten Substanz 0,4508 g CO_2 = 0,1229 g C = 57,64 Proc., 0,1770 g H_2O = 0,01966 g H = 9,22 Proz.

2. 0,1964 g der angewendeten Substanz 0,4148 g CO_2 = 0,1131 g C = 57,59 Proc., 0,1614 g H_2O = 0,0179 g H = 9,11 Proc.

3. 0,2263 g der angewendeten Substanz 0,1064 g $BaSO_4$ = 0,014612 g S = 6,45 Proc.

4. 0,2098 g der angewendeten Substanz 0,1008 g $BaSO_4$ = 0,013843 g S = 6,6 Proc.

---

[1]) Berichte 26, 1206.

[2]) Privatmittheilung von H. Dr. Spiegel.

Berechnet für $C_{23}H_{46}SO_3$:

C = 57,26 Proc.
H = 9,54 „
S = 6,63 „
O = 26,57 „

Gefunden:

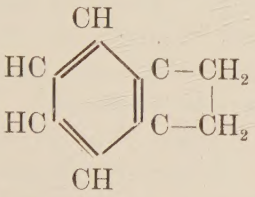
	I.	II.	III.	IV.
C	57,59 Proc.	57,64 Proc.	—	—
H	9,11 „	9,22 „	—	—
S	—	—	6,45 Proc.	6,6 Proc.
O	—	—	—	—

Als Ergebniss der vorstehenden Untersuchungen ergiebt sich, dass Cardol die Formel $C_{32}H_{50}O_3 = C_{32}H_{50}O_3 \cdot H_2O$ besitzt. Dabei muss vorläufig unentschieden bleiben, ob das Molekül Wasser bereits vorgebildet ist oder erst beim Erhitzen über hundert Grad hinaus sich bildet. Die Resultate bei der Behandlung mit Schwefelsäure könnten auf letzteres schliessen lassen.

Es wurden hierdurch, wie erwähnt, Isopropylschwefelsäure und die Sulfosäure eines Körpers mit 23 Atomen Kohlenstoff erhalten, so dass man annehmen kann, es seien drei Oxyisopropylgruppen abgespalten. Eine quantitative Bestimmung derselben liess sich wegen der grossen Zersetzlichkeit des Bariumsalzes nicht ausführen. Da aber des ferneren eine Hydroxylgruppe nachgewiesen wurde, so muss das Cardolmolekül, die Richtigkeit der Annahme von drei Oxyisopropylgruppen vorausgesetzt, ursprünglich vier Sauerstoffatome besitzen. Beim Erhitzen könnte dann die Hydroxylgruppe mit einem benachbarten Wasserstoffatom als Wasser austreten. Die Annahme, dass drei Oxyisopropylgruppen vorhanden sind, wird aber dadurch unwahrscheinlich gemacht, dass bei der Reduction ein Product entsteht, das bei

unveränderter Kohlenstoffatomanzahl nur zwei Sauerstoffatome enthält.

Die Zinkstaubdestillation ergab, dass dem Cardol ein Kohlenwasserstoff C_8H_8, dem wahrscheinlich die Constitution



zukommt, zu Grunde liegt.

Die durch verschiedene Mittel bewirkte Oxydation führte zu drei einander sehr nahestehenden Säuren:

Cardsäure = $C_{13}H_{24}O_5$
Cardolsäure = $C_{15}H_{28}O_7$
Cardensäure = $C_{16}H_{30}O_7$.

Daneben entstand bei der Behandlung mit Salpetersäure als Zwischenproduct ein, die Nitrogruppe enthaltender Körper $C_{30}H_{52}NO_{12}$, ferner ein Körper, der bei der Reduction Oktadekylalkohol ergab.

Bei direkter Reduktion wurde ferner ein Reduktionsprodukt des Cardols oder richtiger des Anhydrocardols von der Formel $C_{32}H_{52}O_2$ erhalten.

Es wurde ferner nachgewiesen, dass Cardol weder Carboxyl-, noch Keto-, noch Aldehydgruppen enthält.

Ist die Constitution des Cardols durch diese Untersuchungen auch bei weitem noch nicht völlig aufgeklärt, so geht doch mit Sicherheit daraus hervor, dass es mit Cantharidin keinerlei constitutionelle Verwandschaft besitzt. Dies gab Veranlassung, nochmals zu prüfen, ob wirklich dem reinen Cardol die Cantharidin-artige Wirkung des Acajoubalsams zuzuschreiben ist. Diese Frage muss entschieden verneint werden.

Die Prüfung, die ich mit gütiger Unterstützung des Herrn Dr. med. Samter vornahm, ergab, dass reines Cardol, sowohl das von mir selbst dargestellte, als auch das bezogene, nur eine geringe Wirkung auf die Haut ausübt. Dieselbe bestand darin, dass sich nach einigen Tagen die Haut abschülferte. Dagegen brachte ein ätherischer Auszug der Anacardnüsse, ohne Vornahme weiterer Reinigung nach Abdestilliren des Aethers, eine kräftige Röthung und Bildung kleiner Bläschen hervor. Der in den Nüssen enthaltene Saft, direkt auf die Haut gebracht, erzeugte aber schon nach kurzer Zeit eine heftige Röthung und etwa nach acht bis zehn Stunden unter geringem Brennen kleine, mit einer gelben Flüssigkeit gefüllte Blasen.

Somit hat die Hypothese über den Zusammenhang von physiologischer Wirkung und Constitution hier insofern Früchte getragen, als sie die Veranlassung gab, einen allgemein verbreiteten Irrthum zu beseitigen. Gleichzeitig weist sie auf eine Aufgabe hin, die man mit Unrecht bereits gelöst glaubte, nämlich die, den wirksamen Bestandtheil des Acajoubalsams herauszufinden und zu isoliren.

Vorliegende Arbeit wurde in ihrem experimentellen Theil während der Zeit vom April 1894 bis Mai 1895 im Pharmakologischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Dr. L. Spiegel für die gütige Ueberweisung der Arbeit, sowie für das Interesse und die Aufmerksamkeit, welche er meinen Untersuchungen schenkte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ebenso sage ich auch hier Herrn Dr. med. Samter meinen besten Dank.